

明細書

2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法

技術分野

- 5 本発明は、両末端にフェノール性水酸基を有する2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法に関する。アミン付加体のない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を製造することができ、しかも残存する未反応原料フェノールの極めて少ない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を製造する方法に関するものである。

10

背景技術

- 電気・電子用途の材料には、高度情報化社会での大量データを高速で処理するための低誘電特性、熱衝撃等でマイクロクラックが発生しないための強靱性が必要とされている。上記用途の材料としては、ポリフェニレンエーテル(以下PPEともいう)などのエンジニアリングプラスチックの利用が提案されている。

- しかしながら、PPEは優れた高周波特性を有する反面、エポキシ樹脂やシアネート樹脂等の熱硬化性樹脂との相溶性が悪いこと、熔融粘度が高く成形加工性が悪いこと、溶解する溶媒がトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系あるいはメチレンクロライド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系に限定され作業性が悪いこと等の問題点をもつことが知られている。

- 相溶性改善のためには、相溶化剤として他の樹脂とのブレンドにより改善する方法やPPEとシアネート樹脂の擬似IPN構造化(例えば、特開平11-21452号公報(第1-6頁))等が検討されている。しかしながら、成形加工性・耐熱性までは解決されていない。成形性を改善するものとして、高分子PPEを低分

25

2

子にする方法等が検討されている。例えば、高分子PPEと2価のフェノールをラジカル触媒下で再分配させる方法(例えば、特開平9-291148号公報(第1-3頁))、あるいは2価のフェノールと1価のフェノールを酸化重合する方法(例えば、特公平8-011747号公報(第1-3頁))等が知られている。しかしながら、いずれの方法でも高分子体が存在し、所望する分子量を有する2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を効率良く得ることができなかった。

これに対し本発明者らは、2価および1価のフェノールを用いて、触媒およびアミンの存在下で酸素酸化により、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を所望の平均分子量で、効率よく製造する画期的手法を見出した(特開2003-012796号公報)。しかしながら、本手法をもってしても原料フェノール供給終了時には、未反応原料フェノールが存在した。この場合、未反応フェノールが消費されるまで酸化重合を継続する、いわゆる熟成反応を行うことは可能であるが、長時間熟成反応を行うと時間とともに生成物に変質して品質の低下が見られる。特に、原料フェノールが全て反応した後も熟成反応を継続した場合、この傾向が著しいものであった。また、反応時間が延びて経済的でもなかった。

またフェノール類の酸化重合で得られるポリフェニレンエーテル樹脂は、酸化重合反応の際に使用される脂肪族2級アミンが末端フェノールのオルト位のベンジル位に付加することが広く知られている(例えば、特開昭52-897号公報(第1-7頁))。ポリフェニレンエーテル樹脂の末端フェノール性水酸基を他の官能基に誘導する際、この付加したアミンが反応を阻害したり、官能基の安定性を低下させたりする問題があった。アミン付加体の生成量を減らす方法として、特定のアミンを使用する方法が提案されている(例えば、特開昭62-131022号公報(第1-4頁))が、その効果は不十分であった。更に、ポリフェニレンエーテル樹脂に付加したアミンをアルコール類で置換する

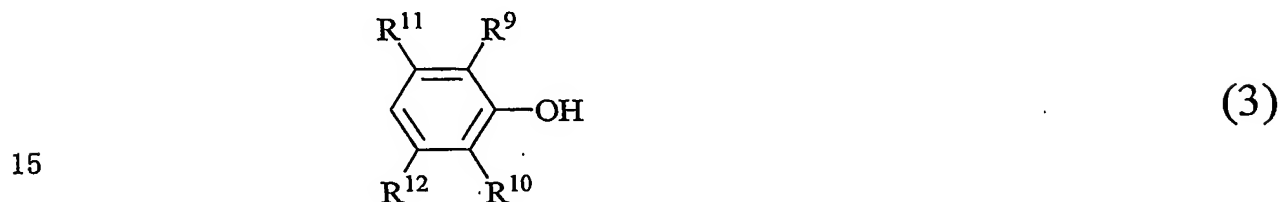
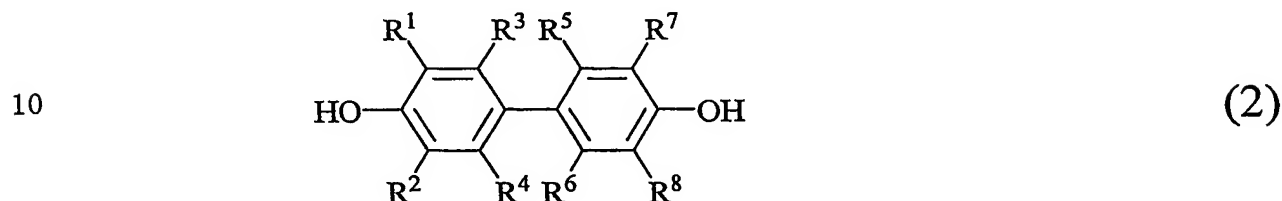
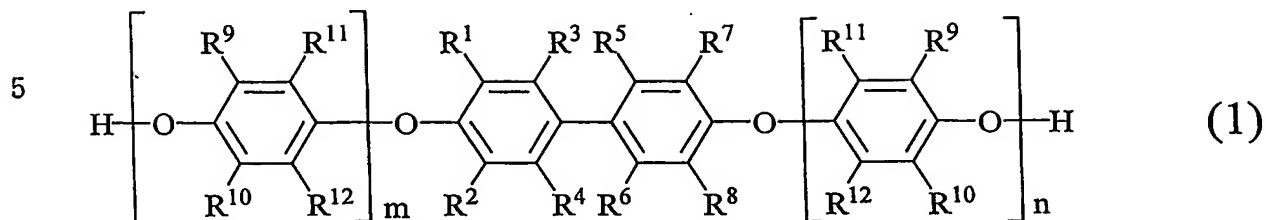
方法が提案(例えば、特開平5-148357号公報(第1-5頁))されているが、工程が増える等の問題点があった。

- 従って本発明の目的は、PPEの優れた電気特性・強靱性を有し、熱硬化性樹脂との相溶性、成形加工性を改善し、更には汎用ケトン系溶媒に溶解し、未
- 5 反応フェノール分が極めて少なく、末端フェノール性水酸基の修飾が容易であるアミン付加体のない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を効率的に製造する方法の提供にある。

発明の開示

- 10 本発明は、銅系触媒および、3級アミンまたは2級アルキル基、3級アルキル基あるいはアリール基を有する2級アミンまたは両者の混合系を用いて、下記式(2)で表される2価のフェノール体と下記式(3)で表される1価のフェノール体との酸化重合反応を行うことで、アミン付加体のない下記式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法を提供する。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。 m 、 n は、少なくとも
20 いずれか一方が0でない0～25の整数を示す。)

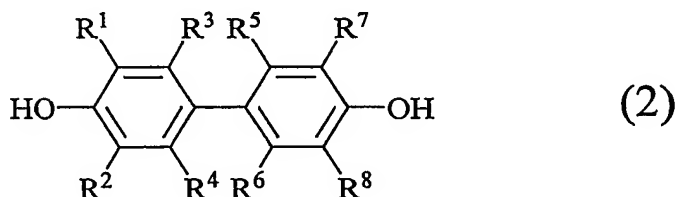
本発明はさらに、3級アミンまたは2級アルキル基、3級アルキル基、あるいはアリール基を有する2級アミンまたは両者の混合系を、使用量の20～70%はあらかじめ反応器中に仕込み、残りの30～80%は反応の進行に伴い添加することにより、未反応フェノール残分が少なく、安定的に高品質でかつ効率よ
25

く製造できる上記式(1)の2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法を提供する。

発明の実施するための最良の形態

- 5 本発明の2価のフェノール体とは、下記式(2)で表される2価のフェノールである。

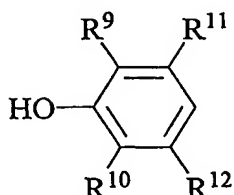
【化2】



- ここで、式(2)の2価のフェノール体とは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^4 、 R^5 、 R^6 は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 が水素原子でないことが必須の2価のフェノールである。具体的には、2, 3, 3', 5, 5'-ペンタメチル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオールなどが好ましい。

本発明の1価のフェノール体とは、下記式(3)で表される1価のフェノールである。

【化 3】



(3)

式(3)において、R⁹、R¹⁰は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R¹¹、R¹²は同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。特に、2, 6位に置換基を有するもの単独、またはこれと2, 3, 6位あるいは2, 3, 5, 6位に置換基を有するものが併用されることが好ましい。更には、単独では2, 6-ジメチルフェノールが好ましく、併用では2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールが好ましい。

本発明の式(1)で示される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は、式(2)で表される2価のフェノール体と、式(3)で表される1価のフェノール体とを酸化重合することによって得られる。酸化の方法については直接酸素ガス、空気を使用する方法がある。また電極酸化の方法もある。いずれの方法でも良く、特に限定されない。設備投資が安価であることから空気酸化が好ましいが、安全性から反応器中の酸素濃度を爆発限界の限界酸素濃度以下で酸化重合反応を実施することが更に好ましい。限界酸素濃度以下での酸化重合反応方法としては、気相中に不活性ガスを供給しながら空気で酸化重合反応を行う方法、または不活性ガス等と空気を混合して酸素濃度を3~15%に調整した混合ガスで酸化重合反応を行う方法がある。酸化重合反応を実施するには、圧力は通常大気圧から20kg/cm²までの圧力が選ばれる。

酸化重合反応を実施する場合の触媒としては、CuCl、CuBr、Cu₂SO₄、CuCl₂

、 CuBr_2 、 CuSO_4 、 CuI 等の銅塩等の一種または二種以上が用いられるが、特にこれらに限定されるものではない。上記触媒に加えて、ジイソプロピルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジ-t-ブチルアミン、ジ-t-アミルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジフェニルアミン、p, p'-ジトリルアミン、m, m'-ジトリルアミン、エチル-t-ブチルアミン、N, N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン、メチルシクロヘキシルアミン、メチルフェニルアミン等の2級アミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、n-ブチルジメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、フェニルジメチルアミン、N, N'-ジメチル-p-トルイジン、トリフェニルアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、2, 6-ジメチルピリジン等の3級アミンから一種または二種以上が併用される。3級アミンおよび2級アルキル基、3級アルキル基あるいはアリール基を有する2級アミンであれば、特にこれらに限定されるものではない。これらアミンは、銅系触媒の助触媒であり、その使用量は銅系触媒1molに対して0.1mol～50molが好ましい。上記のアミンを使用することで、アミン付加体のない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を得ることができる。このアミン付加体のない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は、付加したアミンに官能基変換を阻害されることがないので、フェノール性水酸基を他の官能基へ容易かつ効率的に変換することができる。

本発明は、3級アミンまたは2級アルキル基、3級アルキル基、あるいはアリール基を有する2級アミンまたは両者の混合系を、使用量の20～70%はあらかじめ反応器中に仕込み、残りの30～80%は反応の進行に伴い添加することにより、未反応原料フェノール残分の少ない式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を安定的に高品質で製造できる。この際、銅系触媒は分割投入しても一括投入してもかまわないが、好ましくは分割投入することで、より未反応原料フェノール量は減少する。アミンを最初から全量反応

器中に投入すると、原料供給の初期段階では十分な触媒活性を有するものの、原料供給が進行するにつれて触媒が徐々に失活し、未反応原料フェノール量が増加していく。これらの問題点は、本発明によるところの、アミンをあらかじめ分割し、使用量の20～70%、好ましくは30～65%を反応器中に仕込み、残りを反応の進行とともに供給していくことにより解決できた。

本発明では、式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体とを一定のモル比で供給して反応させることで、所望する数平均分子量を有する式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を効率的に製造することが出来る。例えば、2価のフェノールとして2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、1価のフェノールとして2,6-ジメチルフェノールを選び、1:3のモル比とした場合には数平均分子量が600～700、1:5のモル比とした場合には数平均分子量が850～950、1:10のモル比とした場合には数平均分子量が1,450～1,550の2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体をそれぞれ得ることができる。

本発明では、必要に応じて界面活性剤、相間移動触媒などの気液界面の活性剤が使用できる。ここで、界面活性剤とは、例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンココアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンドデシルエーテル、ポリオキシプロピレンドデシルエーテル、ポリオキシプロピレンココアルキルエーテル等のポリオキシアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレン芳香族置換アルキルエーテル類；デシルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール等の高級アルコール類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンパルミテート、

ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシアルキレングリコールと高級脂肪酸のエステル類；ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等の多価アルコールと高級脂肪酸のエステル類；エチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート等の高級脂肪酸のジエステル類；等のノニオン界面活性剤、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、カチオン化セルロース等のカチオン界面活性剤、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、リノール酸等のアニオン界面活性剤、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤等をいう。

また、ここで相間移動触媒としては、例えばテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨウダイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリ-n-オクチルアンモニウムクロライド、

トリ-n-オクチルアンモニウムブロマイド、メチルトリフェニルアンモニウムクロライド、メチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、トリ-n-ブチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムブロマイド等がある。

- 5 これら界面活性剤、相間移動触媒は、単独でも2種以上を混合して用いてもかまわない。使用量は、原料フェノール1molに対して0.1~20molが好ましい。

本発明では、原料フェノールの供給終了後も未反応のフェノールが残存している間は、酸化重合反応を継続することは可能である。。但し、先に述べた理由より、原料フェノールが全て反応した後も酸化重合反応を継続することは、品質低下および反応時間が長くなり、経済的でないことより好ましくない。本発明を用いると、原料フェノール供給終了時点で未反応原料フェノールが極めて少ない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を得ることができる。

- 15 次に、本発明に使用される溶媒について説明する。酸化重合において貧溶媒と考えられていて、従来のPPEの酸化重合において使用が限られていたケトン系溶媒及びアルコール系溶媒を本発明では用いることができる。従来この種の反応は、有機溶媒に溶解し難いポリマーが生成するため、反応溶媒としてケトンやアルコールを用いることができなかったが、本発明の生成物は、ケトン及びアルコールにも容易に溶解し、使用できる溶媒の範囲が大きく広がった。それらを単独、あるいは従来の溶媒であるトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチレンクロライド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤等と併用することができる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、
20 メチルイソブチルケトン等が挙げられ、アルコール系溶剤としては、メタノ

ール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の製造法における反応温度については、用いる溶媒の爆発限界に入らなければ、特に限定されないが、30～50℃が好ましい。酸化重合が発熱反応のため、50℃以上では温度制御が難しくなり、分子量制御が困難となる。30℃以下では使用する溶媒によっては爆発限界の範囲に入り、安全な製造ができない。

【実施例】

次に、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)および未反応フェノール量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めた。試料のGPC曲線と分子量校正曲線よりデータ処理を行った。分子量校正曲線は、標準ポリスチレンの分子量と溶出時間の関係を次の式に近似して分子量校正曲線を得た。

$$\text{Log} M = A_0 X^3 + A_1 X^2 + A_2 X + A_3 + A_4 / X^2$$

ここで、M：分子量、X：溶出時間－19(分)、A：係数である。また、水酸基当量は2,6-ジメチルフェノールを標準物質としてIR分析(液セル法；セル長＝1mm)を行い、3,600cm⁻¹の吸収強度より求めた。

20 (実施例1)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 0.98g(4.4mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.32g(1.9mmol)、n-ブチルジメチルアミン9.78g(96.6mmol)、ラウリル硫酸ナトリウム0.6g(2.6mmol)、トルエン2,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,200gのメタノールに溶解させた2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニ

ル)-4, 4'-ジオール(以下HMBPと記す) 129.8g(0.48mol)、2, 6-ジメチルフェノール293.2g(2.40mol)、CuBr₂ 2.92g(13.1mmol)、N, N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.96g(5.6mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン29.32g(289.8mmol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物34.09g(75.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー413.2gを得た。このもののMnは900、Mwは1,420、Mw/Mnは1.58、水酸基当量は455であった。未反応のHMBPは1.5%、未反応の2, 6-ジメチルフェノールは0.1%であった。尚、¹H-NMRを測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

15 (実施例2)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 0.78g(3.5mmol)、N, N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.26g(1.5mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン7.82g(77.3mmol)、トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロリド0.3g(0.8mmol)、トルエン2,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,000gのメタノールに溶解させたHMBP 112.2g(0.46mol)、2, 6-ジメチルフェノール103.8g(0.85mol)、N, N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.38g(2.2mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン11.73g(115.9mmol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:2)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行

った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物9.92g(22.0mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、2官能性フェニレンエーテルオリゴマール体212.8gを得た。このもののMnは550、Mwは850、Mw/Mnは1.55、水酸基当量は290であった。未反応のHMBPは1.3%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは0.1%未満であった。尚、¹H-NMRを測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

(実施例3)

- 10 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 0.90g(4.0mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.29g(1.7mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン9.0g(88.9mmol)、ラウリル硫酸ナトリウム0.6g(2.6mmol)、トルエン2,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,200gのメタノールに溶解させたHMBP 129.8g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール120.1g(0.98mol)、CuBr₂ 1.35g(6.0mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.44g(2.6mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン13.57g(134.1mmol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:2)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。
- 20 滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、2官能性フェニレンエーテルオリゴマール体245.7gを得た。このもののMnは560、Mwは860、Mw/Mnは1.54、水酸基当量は290であった。未反応のHMBPは1.1%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは
- 25

0.1%未満であった。尚、 $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

(実施例4)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12 Lの縦長反応器にCuBr₂ 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)、トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロリド0.7g(1.7mmol)、トルエン2,000gを仕込み、反応温度40°Cにて攪拌を行い、あらかじめ2,200gのメタノールに溶解させたHMBP 129.8g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール293.2g(2.40mol)、CuBr₂ 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物34.09g(75.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体416.9gを得た。このもののMnは930、Mwは1,470、Mw/Mnは1.58、水酸基当量は470であった。未反応のHMBPは0.5%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは0.1%未満であった。尚、 $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

(実施例5)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12 Lの縦長反応器にCuBr₂ 2.34g(10.5mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.76g(4.4mmol)、*n*-

ブチルジメチルアミン23.46g(231.8mmol)、トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロリド0.9g(2.2mmol)、トルエン2,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させたHMBP 75.70g(0.28mol)、2,6-ジメチルフェノール342.1g(2.80mol)、CuBr₂ 1.56g(7.0mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.51g(3.0mmol)、n-ブチルジメチルアミン15.64g(154.6mmol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:10)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体408.4gを得た。このもののMnは1,490、Mwは2,370、Mw/Mnは1.59、水酸基当量は760であった。未反応のHMBPは0.2%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは0.2%であった。尚、¹H-NMRを測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

(実施例6)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12 Lの縦長反応器にCuBr₂ 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、n-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド0.6g(1.9mmol)、メチルエチルケトン2,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメチルエチルケトンに溶解させたHMBP 129.8g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール293.2g(2.40mol)、CuBr₂ 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、n-ブチルジメチ

ルアミン19.55g(193.2mmol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン
5 四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体415.3gを得た。このもののMnは920、Mwは1,440、Mw/Mnは1.57、水酸基当量が465であった。未反応のHMBPは0.9%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは0.1%であった。尚、¹H-NMRを測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

(実施例7)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr
15 r₂ 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド0.6g(1.9mmol)、トルエン2,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,200gのメタノールに溶解させたHMBP 129.8g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール293.2g(2.40mol)、CuBr₂ 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-
20 ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を3.5 L/minの空気のバブリングを行いながら95分かけて滴下し、攪拌を行った。この際、気相中に3.5L/minの窒素ガスを流通させた。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和
25 物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有

機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体414.4gを得た。このもののMnは920、Mwは1,460、Mw/Mnは1.59、水酸基当量は465であった。未反応のHMBPは0.8%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは0.1%未満であった。尚、¹H-NMRを測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

(実施例8)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12 Lの縦長反応器にCuBr₂ 2.14g (9.6mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.76g (4.4mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン15.64g (154.6mmol)、トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロリド0.6g (1.5mol)、トルエン2,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させたHMBP 75.70g (0.28mol)、2,6-ジメチルフェノール342.1g (2.80mol)、CuBr₂ 1.76g (7.9mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.51g (3.0mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン23.46g (231.8mmol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:10)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g (43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体410.1gを得た。このもののMnは1,490、Mwは2,380、Mw/Mnは1.60、水酸基当量は755であった。未反応のHMBPは0.3%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは0.1%であった。尚、¹H-NMRを測定したところ

、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

(実施例9)

5 CuBr₂を分割せずに、反応器のみに3.90g(17.5mmol)を添加した以外は実施例4と同様の操作を行った。

得られた2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は408.2gであった。このもののMnは860、Mwは1,330、Mw/Mnは1.55、水酸基当量は435であった。未反応のHMBPは4.3%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは0.9%であった。尚、¹H-NMRを測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は
10 生成していないことが確認された。

(実施例10)

CuBr₂を分割せずに、反応器のみに3.90g(17.5mmol)を添加した以外は実施例5と同様の操作を行った。

得られた2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は401.0gであった。このもののMnは1,450、Mwは2,330、Mw/Mnは1.61、水酸基当量は730であった。未反
15 応のHMBPは3.9%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは0.7%であった。尚、¹H-NMRを測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

(比較例1)

20 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 3.88g(17.4mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.85g(4.9mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン10.40g(102.8mmol)、ジ-*n*-ブチルアミン8.21g(63.5mmol)、トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロリド0.6g(1.5mmol)、トルエン2,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,200gのメタノールに溶解させたHMBP 129.32g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール292.19g(2.
25

40mol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン1.70g(9.9mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン20.80g(205.6mmol)、ジ-*n*-ブチルアミン16.43g(127.1mmol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム19.84g(52.2mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、2官能性フェニレンエーテルオリゴマ
5 ー体408.4gを得た。このものの数平均分子量は930、重量平均分子量は1,370、水酸基当量が470であった。未反応のHMBPは4.6%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは0.9%であった。尚、 ^1H -NMRを測定したところ、ジ-*n*-ブチルアミンに相当するピークが検出され、そのメチル基のピーク(0.89ppm)の積分比からアミン付加体が22%存在することが確認された。

15 (比較例2)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12 Lの縦長反応器にCuBr₂ 10.85g(48.8mmol)、ジ-*n*-ブチルアミン286.83g(2.22mol)、トルエン2,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,200gのメタノールに溶解させたHMBP 129.32g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール292.19g(2.40mol)の混合溶液(式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム55.68g(146.5mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を
20 分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液

をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体404.6gを得た。このものの数平均分子量は910、重量平均分子量は1,310、水酸基当量が455であった。未反応のHMBPは7.4%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは1.8%であった。尚、 ^1H -NMRを測定したところ、ジ-n-ブチルアミンに相当するピークが検出され、そのメチル基のピーク(0.89ppm)の積分比からアミン付加体が15%存在することが確認された。

(比較例3)

N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン1.28g(7.4mmol)およびn-ブチルジメチルアミン39.10g(96.6mmol)を分割せずに、反応器のみに添加した以外は実施例4と同様の操作を行った。

得られた2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は408.6gであった。このものの M_n は870、 M_w は1,380、 M_w/M_n は1.59、水酸基当量は440であった。未反応のHMBPは7.2%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは1.6%であった。尚、 ^1H -NMRを測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

(比較例4)

滴下終了後にそのまま混合気体をバブリングさせながら120分間熟成反応を実施した以外は比較例2と同一の操作を行った。

得られた2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は405.0gであった。このものの M_n は1,220、 M_w は3,500、 M_w/M_n は2.87であり、GPCの分子量分布は熟成反応を行わない場合に比べ、分散が大きく、かつ、高分子領域に新たなピークが出現した。水酸基当量は720、未反応のHMBPは7.2%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは1.6%であった。尚、 ^1H -NMRを測定したところ、アミンに相当するピークは検出されず、アミン付加体は生成していないことが確認された。

【表1】

	2価/1価 フェノール モル比	分割モル比 ①CuBr ₂ ②DtBEDA ③BDMA ④DBA	原料供 給時間 [min]	熟成時 間 [min]	残存モノマー		Mn	Mw	Mw/Mn	OH当量 [g/eq]	アミン付 加体量 [%]
					HMBP [wt%]	2,6-X [wt%]					
5 実施例1	1:5	①25:75 ②25:75 ③25:75	230	0	1.5	0.1	900	1,420	1.58	455	ND
実施例2	1:2	①40:60 ②40:60 ③40:60	230	0	1.3	< 0.1	550	850	1.55	290	ND
実施例3	1:2	①40:60 ②40:60 ③40:60	230	0	1.1	< 0.1	560	860	1.54	290	ND
10 実施例4	1:5	①50:50 ②50:50 ③50:50	230	0	0.5	< 0.1	930	1,470	1.58	470	ND
実施例5	1:10	①60:40 ②60:40 ③60:40	230	0	0.2	0.2	1,490	2,370	1.59	760	ND
実施例6	1:5	①50:50 ②50:50 ③50:50	230	0	0.9	0.1	920	1,440	1.57	465	ND
実施例7	1:5	①50:50 ②50:50 ③50:50	95	0	0.8	< 0.1	920	1,460	1.59	465	ND
15 実施例8	1:10	①55:45 ②60:40 ③40:60	230	0	0.3	0.1	1,490	2,380	1.60	755	ND
実施例9	1:5	①100:0 ②50:50 ③50:50	230	0	4.3	0.9	860	1,330	1.55	435	ND
実施例10	1:10	①100:0 ②60:40 ③60:40	230	0	3.9	0.7	1,450	2,330	1.61	730	ND
20 比較例1	1:5	①100:0 ②33:67 ③33:67 ④33:67	230	0	4.6	0.9	930	1,370	1.47	470	22
比較例2	1:5	①100:0 ④100:0	230	0	7.4	1.8	910	1,310	1.44	455	15
比較例3	1:5	①50:50 ②100:0 ③100:0	230	0	7.2	1.6	870	1,380	1.59	440	ND
比較例4	1:5	①100:0 ②50:50 ③50:50	230	120	2.1	0.1	1,220	3,500	2.87	720	ND

DtBEDA:N,N'-ジ-*t*-ブチルエチルジアミン、BDMA:n-ブチルジメチルアミン、DBA:ジ-n-ブチルアミン
HMBP:2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、2,6-X:2,6-ジメチルフェノール
Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

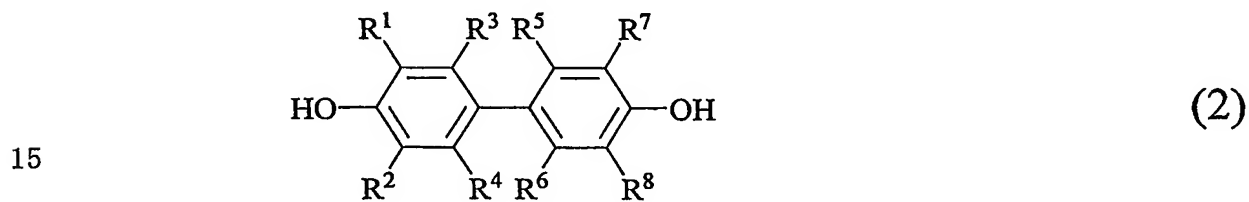
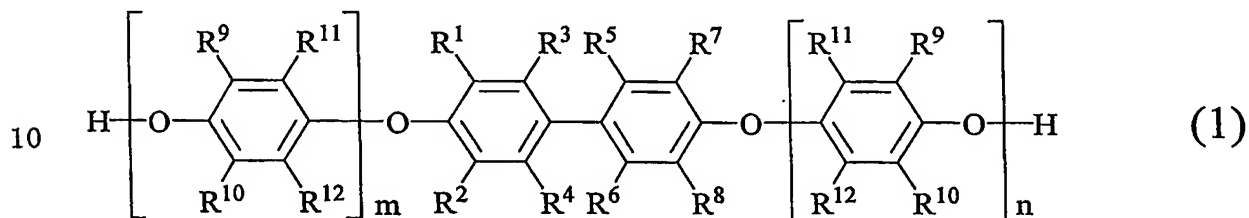
産業上の利用可能性

本発明の製造法により、所望する分子量を有し、アミン付加体のない2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体を、原料フェノール残分が極めて少なく高品質で、熟成反応等の追加反応を行わずに効率的に製造することが可能となる。本発明で得られる2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体は、アミンが付加していないので、末端フェノール性水酸基を容易に他の官能基に誘導でき、さらに原料フェノール残分が極めて少ないため、基本骨格のポリフェニレンエーテル構造の特徴である耐熱性、誘電特性等を損なうことなく、電気・電子材料に応用することができる。

請求の範囲

1. 銅系触媒および、3級アミンまたは2級アルキル基、3級アルキル基あるいはアリール基を有する2級アミンまたは両者の混合系を用いた、下記式(2)で表される2価のフェノール体と下記式(3)で表される1価のフェノール体との酸化重合反応による、アミン付加体のない下記式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法。

【化1】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。 m 、 n は、少なくともいずれか一方が0でない0～25の整数を示す。)

2. 3級アミンまたは2級アルキル基、3級アルキル基、あるいはアリール基を有する2級アミンまたは両者の混合系を、使用量の20～70%はあらかじめ反応器中に仕込み、残りの30～80%は反応の進行に伴い添加することからなる請求の範囲第1項記載の2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法。

5 3. 銅系触媒の使用量の20～100%はあらかじめ反応器中に仕込み、残りの0～80%は反応の進行に伴い添加することを特徴とする請求の範囲第1項記載の2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法。

4. 式(3)で表される1価のフェノールが、2,6-ジメチルフェノール単独、または2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの混合系で
10 用いられる請求の範囲第1項記載の2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法。

5. 式(2)で表される2価のフェノール体と式(3)で表される1価のフェノール体とのモル比率が1:1～1:15である請求の範囲第1項記載の2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G65/44, C07C43/295

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G65/44, C07C43/295

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-115619 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 15 April, 2004 (15.04.04), Claims; Par. Nos. [0022] to [0025] (Family: none)	1-5
P, X	JP 2004-59642 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 February, 2004 (26.02.04), Claims; Par. Nos. [0022] to [0026] & US 6689920 B2	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 May, 2004 (12.05.04)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003915

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-12796 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; full text & US 2003/130438 A1 & JP 2003-155340 A & JP 2003-183350 A & JP 2003-206333 A & JP 2003-238655 A	1-5
P, A	WO 03/076495 A1 (Asahi Kasei Corp.), 18 September, 2003 (18.09.03), Claims; full text & JP 2003-261674 A	1-5
A	JP 64-45427 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 February, 1989 (17.02.89), Claims; full text (Family: none)	1-5
A	JP 10-212350 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims; full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ¹ C08G65/44、C07C43/295		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ¹ C08G65/44、C07C43/295		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2004-115619 A (三菱瓦斯化学株式会社)、 2004.04.15、特許請求の範囲、段落番号【0022】～ 【0025】、(ファミリーなし)	1-5
PX	JP 2004-59642 A (三菱瓦斯化学株式会社)、 2004.02.26、特許請求の範囲、段落番号【0022】～ 【0026】、& US 6689920 B2	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	12.05.2004	国際調査報告の発送日 01.6.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子	4 J 3346
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-12796 A (三菱瓦斯化学株式会社)、 2003. 01. 15、特許請求の範囲及び全文、& US 2003/130438 A1 & JP 2003-155340 A & JP 2003-183350 A & JP 2003-206333 A & JP 2003-238655 A	1-5
PA	WO 03/076495 A1 (旭化成株式会社)、 2003. 09. 18 (2002. 03. 08)、特許請求の範囲 及び全文、& JP 2003-261674 A	1-5
A	JP 64-45427 A (旭化成工業株式会社)、 1989. 02. 17、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-212350 A (旭化成工業株式会社)、 1998. 08. 11、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-5